ALGUMAS SOLUÇÕES DO PROBLEMA DE DIFUSÃO COM SUMIDOURO

MARIO RENE ROSADA GRANADOS

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA (M.Sc.)

Aprovada por:

Presidente

RIO DE JANEIRO
ESTADO DA GUANABARA - BRASIL
JUNHO DE 1971

A MIS PADRES , A MIS HERMANOS.

A G R A D E C I M I E N T O

Expreso por este medio mi mas sincero aprecio y agradecimiento al Doctor Erlen Lenski quien con toda dedicación y esmero orientó el presente trabajo de tesis.

AGRADEZCO TAMBIEN

al Departamento de Cálculo Científico por su valiosa cooperación.

al Doctor Alberto Luiz Coimbra y a todos los profesores de COPPE que de una u otra manera me ayudaron a salir avante en mis estudios.

al Instituto Nacional de Electrificación de Guatemala por su apoyo y confianza depositada en mi persona.

a la Organización de Estados Americanos (OEA) por otorgarme la beca que me permitió realizar este curso.

a mis compañeros por su desinteresada amistad y colaboración.

S U M A R I O

En el presente trabajo se estudió el problema de la difusión con sumidor cuando la capacidad de absorcion del sumidor depende no - linearmente de la concentracion de la substancia que se difunde.

En vista que la ecuacion que describe este proceso presenta dificultades insuperables para ser resuelta analiticamente, nos vimos obligados a obtener algunas soluciones particulares que de cierto modo permiten juzgar la influencia de la no - linearidad sobre el proceso considerado.

Inicialmente se obtuvo la solucion analítica general del tipo de "Onda Progresiva" para luego después analizar y resolver el caso particular en que la capacidad de absorción del sumidor está dada por una potencia "n+1" de la concentración de la substancia que se difunde.

Finalmente se obtuvo la solución numérica cuando la concentración $C = C\left(\frac{x}{t}\right)$ habiéndose usado para ello el método de Runge - Kutta.

S U M A R I O

No presente trabalho estudou-se o problema da difusao com - sumidouro quando a capacidade de absorçao do sumidouro depende nao linearmente da concentraçao da substancia que se difunde.

Visto que a equaçao que descreve este processo, apresenta - dificultades insuperaveis para se resolver analiticamente,- vimo-nos obrigados a obter algumas soluçoes particulares - que de certa maneira permitem julgar a influência da nao linearidade, sobre o processo considerado.

Inicialmente obteve-se a soluçao analitica geral do tipo de onda progressiva para logo após analisar e resolver o caso particular em que a capacidade de absorçao do sumidouro esta dada por uma potencia "n+1" da concentraçao da substancia que se difunde.

Finalmente obteve-se a soluçao numerica quando a concentraçao $C = C\left(\frac{x}{t}\right)$ havendo-se usado para isso o metodo Runge - Kutta.

SUMARY

In the present work it had been studied the problem of the diffusion with sink when the capacity of the absorption of the sink depends non - linearly of the concentration of - the substance which diffuses.

In view that the equation that describes this process presents insuperable difficulties to resolve analitically we saw ourselves forced to obtain some particular solutions - that in a certain way allow us to judge the influence of - the non - linearity on the considered process.

Initially it had been obtained the general analytic solu - tion of the progressive wave type in order to inmediately after analyse an resolve the particular case in which the absorption capacity of the sink had been given for one exponent "n+1" of the concentration of the substance which - diffuses.

Finally we obtained the numerical solution when the concentration $C = C\left(\frac{x}{t}\right)$ using for that Runge - Kutta's method.

I N D I C E

INTRODUCCION

El proceso de la difusión se presenta cuando cierta cantidad de materia es transportada dentro de un sistema como resultado de movimientos moleculares por causa del azar.

Vamos a suponer que tenemos dos fases, una dentro de la cual está presente una substancia que llamaremos por A y otra dentro de la que está presente otra substancia que llamaremos B; estas fases están inicialmente separadas por una membrana que en un momento dado es retirada, permitiendo de esta manera que dichas fases entren en contacto.

La substancia B representa para la substancia A un sumidor que reacciona con ella sin considerar las leyes de la Cinética Química.

Dependiendo de las condiciones fisico-químicas el proceso de difusión con sumidor puede suceder de varias maneras; nosotros admitimos que esas condiciones son tales que el proceso se presenta de la manera siguiente :

1.- Difusión de la substancia A dentro de la fase que contiene a la substancia B.-

2.- Reacción instantánea de la substancia A con la substancia B después de la cual el producto de la reacción queda inmóvil y el resto de la substancia A libre para difundirse.-

3.- La substancia B no se difunde dentro de la fase que contiene a la substancia A permaneciendo inmóvil.-

Este fenómeno se presenta por ejemplo cuando A es un gas y

B un medio sólido poroso con el cual el gas reacciona intensamente.

La capacidad de absorción del sumidor depende de la concentración de la substancia A en la fase que contiene a B siendo que esa dependencia generalmente no es linear.

Para el caso en que dicha dependencia sea linear, la ecuación que describe nuestro fenómeno es la propia ecuación de la difusión linear y por eso el proceso de absorción por sumidor no lleva ninguna alternación cualitativa en el proceso de difusión.

Es por lo tanto mas interesante (y menos investigado) el proceso de dependencia no linear (1) cuyo estudio presentamos en este trabajo.

La ecuación que describe este proceso en el caso transitorio es una ecuación no-linear de derivadas parciales que presenta dificultades insuperables para ser resuelta analíticamente. Por eso se obtienen algunas soluciones particulares que permiten de cierto modo juzgar la influencia de la no linearidad sobre el proceso en consideración.

C A P I T U L O   1

ECUACION DIFERENCIAL DE LA DIFUSION CON SUMIDOR

1.- Hipótesis Básicas para su obtención:

La teoría matemática de la difusión,para las substancias cuya estructura y propiedades en la vecindad de cual - quier punto en cuestión son las mismas relativas éstas a todas las direcciones posibles a través de dicho punto -substancias isotrópicas- se basa en las hipótesis si - guientes :

1.- La densidad de flujo de materia por unidad de área - de sección, de la substancia que se difunde, (velocidad de difusión), es proporcional al gradiente de concentración, el cual es medido en la dirección normal a dicha - sección.

O sea pues que

$$F = - D \frac{\partial C}{\partial x}$$

donde

F= densidad de flujo de materia por unidad de área de sección.

C= concentración de la substancia que se difunde.

X= espacio coordenado medido normal a la sec - ción.

D= coeficiente de difusión.

El signo menos se debe a que la difusión es realizada en sentido contrario al del incremento de la concentración.

Esta ecuación es conocida como la "Primera Ley de Fick", quien en 1885 formuló las bases cuantitativas de la difusión adoptando para ello la ecuación matemática de la conducción del calor obtenida anteriormente por Fourier.

La posibilidad de hacer esta adaptación se basa en el hecho de que la transferencia de calor es análoga al proceso de la difusión debido a que ambas son originadas por movimientos moleculares efectuados por causa del azar.

2.- El hecho de trabajar con substancias isotrópicas implica que nuestro coeficiente de difusión no depende de la normal. Por lo tanto se tiene :

$$D = D\ (x,y,z)$$

3.- Si además de considerar que se está tratando con substancias isotrópicas se considera también que el medio con el que se está trabajando es homogéneo se tendrá que el coeficiente de difusión (D) permanece constante.

4.- La reacción por medio de la cual el elemento inmóvil es formado se verifica muy rápido en comparación con el proceso de difusión, por lo tanto, se puede decir que existe equilibrio local entre el componente libre y el componente inmóvil de la substancia que se está difundiendo.

5.- Si se considera

S= Concentración de la substancia inmóvil formada -

después de efectuada la reacción.-

C= Concentración del reactivo libre para poder difundirse.

R= Constante

n= Constante

Se puede escribir que

$$S = S(C)$$

Se tendrá que habrá una relación linear cuando S sea directamente proporcional a C, por lo tanto

$S=R_oC$ donde R_o será llamado "coeficiente de absorción"

Ahora bien, en el caso para el cual esta relación sea no linear se puede suponer que la relación $S = S(C)$ está aproximada por

$$S = R_nC^{n+1} = R_nC^nC$$

En este caso nuestro coeficiente de absorción R_nC^n depende de la concentración C

2.- Obtención de la Ecuación

La ecuación diferencial que expresa la difusión con sumidor está basada en la primera ley de Fick y puede obtenerse de la manera siguiente.

Considérese un elemento fijo de volumen de forma rectangular cuyos lados son paralelos al sistema coordenado de ejes, que tienen longitudes $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ respectivamente y a través del cual se está difundiendo la substancia en cuestión

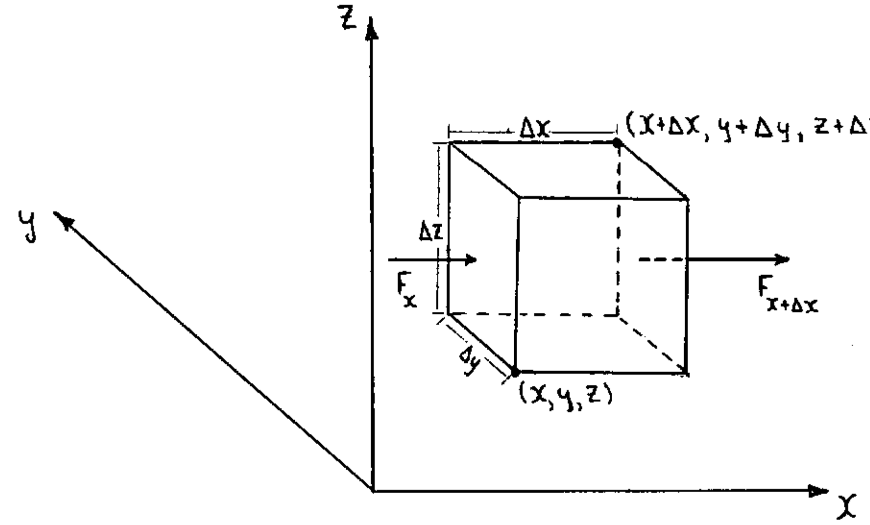

figura 1.1 Elemento de volumen considerado

Si inicialmente se consideran el par de caras perpendiculares al eje "X" se tendrá :

a) Velocidad de entrada, en el elemento considerado a través de la cara "x", del flujo de la substancia que se difunde

$$F_x \Delta y \Delta z \tag{1}$$

b) Velocidad de salida, en el elemento considerado a través de la cara "x+Δx", del flujo de la substancia que se difunde

$$F_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z \tag{2}$$

c) Velocidad con la cual la cantidad de substancia que se difunde en el elemento es incrementada

$$\frac{\partial C}{\partial t}(\Delta x \Delta y \Delta z) \qquad (3)$$

d) Velocidad de absorción de la substancia inmóvil

$$\frac{\partial S}{\partial t}(\Delta x \Delta y \Delta z) \qquad (4)$$

Si para las otras dos caras se escriben expresiones análogas a las de los incisos a y b para luego aplicar el balance de materia se tendrá :

$$(\Delta x \Delta y \Delta z)\ \frac{\partial C}{\partial t} = \Delta y \Delta z\ (F_x - F_{x+\Delta x}) + \Delta x \Delta z\ (F_y - F_{y+\Delta y})$$

$$+ \Delta x \Delta y\ (F_z - F_{z+\Delta z}) - (\Delta x \Delta y \Delta z)\ \frac{\partial S}{\partial t}$$

Dividiendo entre $\Delta x \Delta y \Delta z$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{\Delta x}\ (F_x - F_{x+\Delta x}) + \frac{1}{\Delta y}\ (F_y - F_{y+\Delta y})$$

$$+ \frac{1}{\Delta z}\ (F_z - F_{z+\Delta z}) - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Tomando límites para cuando $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ tienden a cero se obtiene :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\left(\frac{\partial}{\partial x} F_x + \frac{\partial}{\partial y} F_y + \frac{\partial}{\partial z} F_z\right) - \frac{\partial S}{\partial t}$$

En vista que Fx, Fy, Fz están dados por la primera ley de Fick

$$F_x = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad ; \quad F_y = - D \frac{\partial C}{\partial y} \quad ; \quad F_z = - D \frac{\partial C}{\partial z}$$

Substituyendo F por su valor se tiene

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x}(D \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(D \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(D \frac{\partial C}{\partial z}) \right] - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Como sabemos que el coeficiente de difusión es constante

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) - \frac{\partial S}{\partial t} \qquad (5)$$

Ecuación que para flujo unidimensional plano se reduce a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \qquad (6)$$

Si ahora se hace $S = R_n C^{n+1}$ se tendrá

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R_n \frac{\partial}{\partial t}(C^{n+1})$$

llegándose finalmente a la ecuación de la difusión con sumidor

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (n+1)\, R_n C^n \frac{\partial C}{\partial t} \qquad (7)$$

3.- DIMENSIONALIZACION Y ADIMENSIONALIZACION DE LA ECUACION

Dimensionalización :

Se tiene que para el caso de regimen unidimensional la ecuación que expresa la difusión con sumidor está dada por :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}$$

o por su equivalente

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (n+1)R_n C^n \frac{\partial C}{\partial t}$$

donde las dimensiones de los diferentes parámetros usados son las siguientes :

$$\left[S \right] = \left[C \right] = \frac{\text{masa}}{L^3}$$

$$\left[D \right] = \frac{L^2}{t}$$

$$\left[x \right] = L$$

$$\left[R_n \right] = \frac{S}{C^{n+1}} = \frac{L^3}{(\text{masa})^n}$$

n = parámetro adimensional.

Adimensionalización :

Para poder realizar este proceso de adimensionalización escogemos los siguientes valores que denominaremos como valores característicos :

v_o	Volumen específico inicial
D_o	Coeficiente de difusión
R_{no}	Una constante característica tal que $R_{no}C_o^n = R_o$ donde R_o es una constante adimensional en la relación $S = R_oC$

basándonos en estos valores podemos expresar

$X_o = (v_o)^{1/3}$ espacio característico

$t_o = \left(\frac{v_o}{D_o}\right)^{2/3}$ tiempo característico

Nuestros valores adimensionales están dados por

$\bar{C} = \frac{C}{C_o}$ $\qquad C = \bar{C}\, C_o$

$\bar{D} = \frac{D}{D_o} = 1$ $\qquad D = D_o$

$\bar{R} = \frac{R_n}{R_{no}} = 1$ $\qquad R_n = R_{no}$

$\bar{X} = \frac{X}{X_o}$ $\qquad X = \bar{X}\, X_o$

$\bar{t} = \frac{t}{t_o}$ $\qquad t = \bar{t}\, t_o$

Substituyendo estos valores en la ecuación

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - (n+1)\ R_n C^n \frac{\partial C}{\partial t}$$

se tendrá

$$\frac{C_o}{t_o} \frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}} = \frac{D_o C_o}{x_o^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \overline{x}^2} - (n+1)\ R_{no}\ C_o^n\ \overline{C}^n \frac{C_o}{t_o} \frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}}$$

multiplicando por $\frac{t_o}{C_o}$

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}} = \frac{D_o t_o}{x_o^2} \frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial \overline{x}^2} - (n+1)\ R_{no} C_o^n\ \overline{C}^n \frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}}$$

Substituyendo los valores de las constantes características

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}} = D_o \frac{V_o^{2/3}}{D_o} \frac{1}{V_o^{2/3}} \frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial \overline{x}^2} - (n+1)\ R_o\ \overline{C}^n \frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}}$$

llegamos a la ecuación adimensionalizada

$$\frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}} = \frac{\partial^2 \overline{C}}{\partial \overline{x}^2} - R_o\ (n+1)\ \overline{C}^n \frac{\partial \overline{C}}{\partial \overline{t}}$$

para mayor comodidad omitimos las barras. Entonces nuestra ecuación se escribe

$$(1+R_o\ (n+1)\ C^n) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (8)$$

En vista que estamos estudiando un problema de transferen - cia de masa, consideraremos que $R_o \sim 1$, o sea que la difusión y el proceso de absorción por sumidor tienen aproximadamente la misma intensidad.

Si R_o>>1 tendríamos que el proceso de absorción por sumidor estaría controlando nuestro proceso de transferencia de masa.

Cuando R_o<<1, el proceso de difusión es el que controla a - dicho proceso de transferencia de masa.

En base a lo anteriormente expuesto, tenemos finalmente que nuestra ecuación será expresada de la manera siguiente :

$$(1+(n+1)C^n)\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad (9)$$

C A P I T U L O 2

SOLUCION DEL TIPO DE "ONDA PROGRESIVA"

En el presente párrafo se va a obtener la solución bajo la forma de "Onda Progresiva", para la cual

$$C = C\ (at - x) \qquad (1)$$

donde a = una constante

teniéndose para éllo que nuestra solución debe ser continua.

1.- Establecimiento del Problema

Procederemos a considerar el problema de contorno que se presenta para el caso de la difusión plana unidimensional en el semi-espacio $x > 0$

La frontera existente entre la substancia que se difunde y la substancia inmóvil está dada por la relación $at = x$:
tenemos que la concentración inicial de la substancia que se difunde en la substancia inmóvil es nula; ahora bien, para expresar esa condición en términos de onda progresiva, consideremos que la solución (1) es válida para cuando $at \geqslant x$, esto significa que la frontera que separa a las dos substancias está dada por la ecuación:

$$at = x$$

A fin de obtener una solución continua tenemos que considerar que

$$C(at - x)\Big|_{at = x} = C(0) = 0 \qquad (2)$$

Por otro lado, la condición de que el flujo de la substancia libre para difundirse debe ser continuo, nos proporciona otra condición en la frontera at = x, la cual se expresa de la manera siguiente

$$\frac{\partial C}{\partial x}\bigg|_{at = x + 0} = \frac{\partial C}{\partial x}\bigg|_{at = x - 0} = 0 \qquad (3)$$

Graficando se tendrá que nuestro perfil de difusión para cualquier tiempo "t" presenta la forma siguiente:

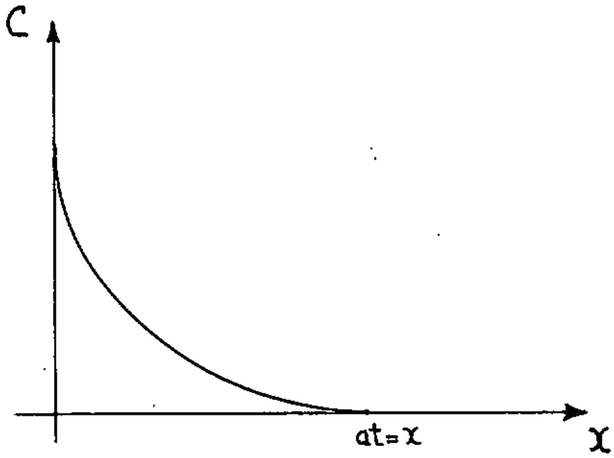

figura 2.1 - Perfil de Difusión

escribiendo de nuevo (3)

$$\frac{\partial C}{\partial x}\bigg|_{at=x} = \frac{dC}{dz}\,\frac{dz}{dx}\bigg|_{z=o} = -\,\frac{dC}{dz}\bigg|_{z=o} = 0$$

por lo tanto, si C = 0 se tendrá que $C' = 0$

La condición de contorno C (0,t) será obtenida solamente después de que el problema haya sido resuelto.

2.- <u>Solución Analítica</u>

Partiendo de la ecuación

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t} \qquad (4)$$

para obtener su solución en la forma de "Onda Progresiva" - se tiene :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = aC'$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = C''$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = a \frac{dS}{dC} C'$$

haciendo estas substituciones en (4) se llega a

$$aC' (1+S') = C'' \qquad (5)$$

Resolvemos la ecuación haciendo :

$$C = X$$

$$C' = Y(X) \longrightarrow C'' = Y' Y$$

Después de efectuar esta nueva mudanza de variables se llega a obtener la ecuación :

$$aY(1+S' (X)) = Y Y' \qquad (6)$$

en donde "Y" no puede ser igual a cero, ya que si así fuera, se tendría una solución trivial C(x,t) = Constante; por lo tanto se transforma la ecuación (6) para :

$$a(1+S' (X)) = Y' \qquad (7)$$

Si ahora integramos tendremos la siguiente expresión :

$$aX+aS(X)+K_1 = Y \tag{8}$$

siendo K_1 una constante arbitraria.

Como se tiene que $Y = \frac{dC}{dz}$, podemos escribir :

$$\frac{dC}{dz} = aC+aS(C)+K_1 \tag{9}$$

Ahora bien, en virtud de la condición :

$$C = 0 \ , \ \frac{dC}{dz} = 0$$

y de la condición física

$$S(0) = 0$$

en la ecuación (9) se tiene :

$$K_1 = 0$$

y por lo tanto

$$\frac{dC}{dz} = a(C+S(C))$$

en donde

$$dz = \frac{dC}{a(C+S(C))} \tag{10}$$

Si procedemos a integrar la ecuación (10) tendremos :

$$z = \frac{1}{a}\int_0^c \frac{dC}{C+S(C)} \tag{11}$$

o sea que

$$z = F(C) - F(0) \tag{12}$$

Para que $F(0)$ exista tenemos que si $C \sim 0$, $S(C) \sim C^{\alpha}$, siendo $\alpha < 1$;

Entonces la solución será expresada por

$$C(z) = F^{-1}\left[z+F(0)\right]$$

o también como

$$C(x,t) = F^{-1}(at - x + F(0)) \tag{13}$$

Ahora que ya se obtuvo la solución general de nuestro problema, podemos encontrar el valor de la condición de contorno $C(0,t)$ como a continuación se presenta

Haciendo $x=0$ en la ecuación (13) se tiene

$$C(0,t) = F^{-1}(at + F(0)) \tag{14}$$

Analizando el caso para el cual

$$S = C^{n+1}$$

tendremos que

$$S(0) = 0$$

siempre que $n > -1$

Refiriéndonos a la ecuación (11) vemos que para nuestro caso actual

$$z = \frac{1}{a}\int_0^C \frac{dU}{U + U^{\alpha}} = \frac{1}{a}\int_0^C \frac{dU}{U^{\alpha}(U^{1-\alpha}+1)}$$

$$z = \frac{1}{a}\int_0^C \frac{U^{-\alpha}dU}{U^{1-\alpha}+1} = \frac{1}{a(1-\alpha)}\int_0^C \frac{dU^{1-\alpha}}{U^{1-\alpha}+1}$$

Integrando se llega a

$$z = \frac{1}{a(1-\alpha)} \ln (1+U^{1-\alpha}) \Big|_0^C \tag{15}$$

Sabemos que para que nuestra solución exista debe cumplirse que $\alpha < 1$, y como $\alpha = n+1$, se tenrá que $n < 0$

Por lo tanto, para el caso propuesto la solución de "onda - progresiva" será válida cuando "n" esté comprendida entre - los límites

$$-1 < n < 0$$

Volviendo a la ecuación (15) la solución será expresada de la siguiente manera :

$$z = -\frac{1}{an} \ln(1+C^{-n}) \tag{16}$$

$$-1 < n < 0$$

Para calcular el valor de la concentración "C" en la ecua - ción (16) se tiene

$$e^{-zan} = 1+C^{-n}$$

Por lo tanto

$$C = (e^{-zan} - 1)^{-\frac{1}{n}}$$

Finalmente el valor de la concentración es expresado por

$$C = (e^{-an(at-x)} - 1)^{-\frac{1}{n}} \tag{17}$$

$$-1 < n < 0$$

Para calcular el valor de nuestra condición de contorno - C(0,t) tenemos que si en la ecuación (17) $x = 0$

$$C = (e^{-a^2nt} - 1)^{-\frac{1}{n}} \qquad (18)$$
$$-1 < n < 0$$

quedando así definida la condición de contorno C(0,T).

El valor máximo de la concentración debe estar expresado por una cantidad finita, por lo tanto ahora que ya obtuvimos - nuestra solución vamos a imponer una condición que nos determine ese valor máximo.

Sea la condición

$$C \leq C_o$$

que en la forma adimensional se expresa como

$$\overline{C} \leq 1$$

o simplemente

$$C \leq 1$$

Entonces en (18) tendremos

$$(e^{-a^2 nt} - 1)^{-\frac{1}{n}} \leq 1$$

y por lo tanto

$$t \leq -\frac{1}{a^2 n} \ln 2$$

luego nuestra solución será válida para cuando "t" esté comprendido dentro de los límites

$$0 \leq t \leq -\frac{1}{a^2 n} \ln 2$$

El comportamiento de la condición de contorno C(0,t) es el -

se presenta en la figura 2.2.

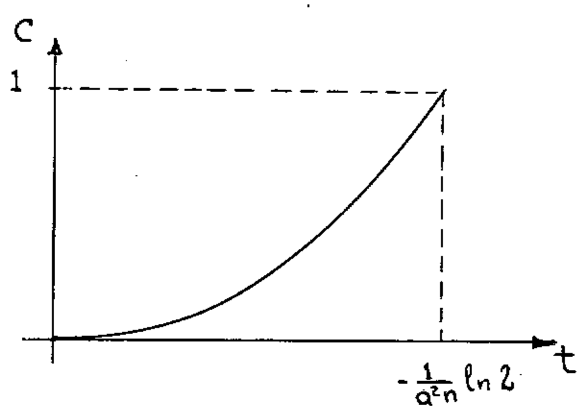

figura 2.2. - Comportamiento de la Condición C(0,t)

Ahora que ya tenemos la solución vemos que en una sección - $x = x_i$, la variación de la concentración con el tiempo es - la que se muestra en la figura 2.3

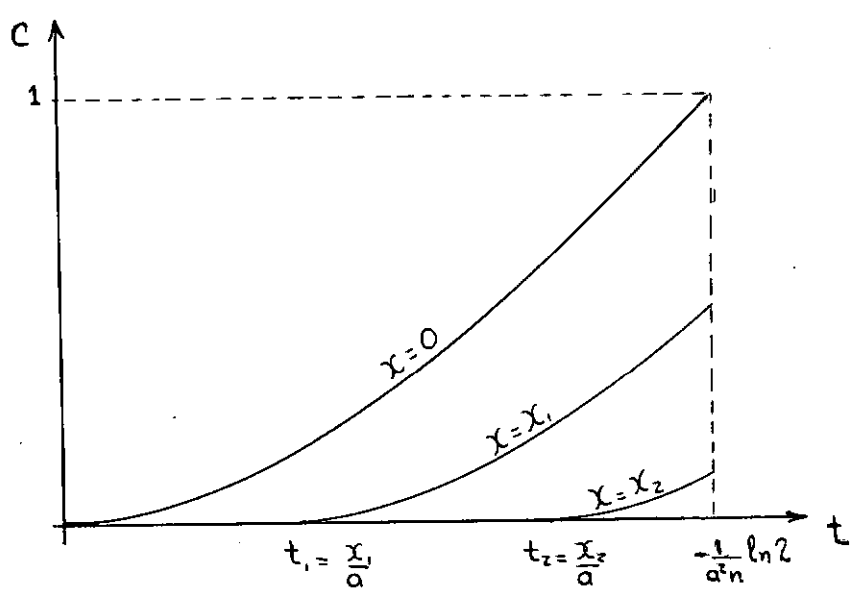

figura 2.3 - Variación de C con t

Podemos ver que para un tiempo fijo t_i la variación de C con x es la que se presenta en la figura 2. 4

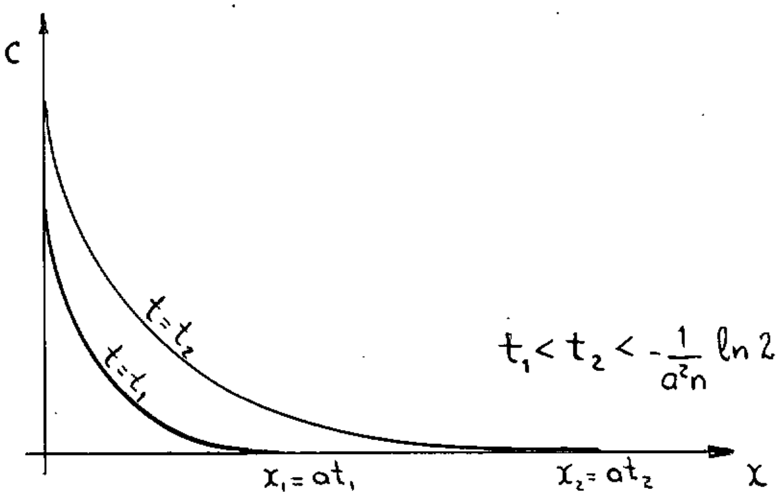

figura 2.4 -. Variación de C con x

Se debe tomar nota que para cuando x = at la concentración es cero, ya que el efecto de la onda todavía no llegó a ese punto. Esto no sucede cuando se tiene el caso de la difu - sión linear en el cual la velocidad de difusión es siempre infinita.

Es conveniente observar que para el caso de la difusión sin sumidor (ecuación de difusión linear) la solución continua del tipo de "Onda Progresiva" no puede ser obtenida.

CAPITULO 3

SOLUCION TIPO $C = C(\frac{x}{\sqrt{t}})$

Se sabe que para la ecuación linear de difusión el método - de similaridad (5) proporciona la forma de solución

$$C = C\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$$

que reduce esa ecuación para una ecuación ordinaria y siendo $x > 0$ permite resolver el siguiente problema :

$$C(0,t) = C = \text{Constante}$$

$$C(x,0) = 0$$

la solución de este problema

$$C(x,t) = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{t}}} e^{-\eta^2/4} \, d\eta$$

muestra que para cualquier $\varepsilon > 0$, siendo $t = \varepsilon$; y para - cualquier $x \geqslant 0$

$$C(x, \varepsilon) \neq 0$$

en otras palabras, la velocidad de propagación de difusión es infinita.

Volviendo para nuestra ecuación (9) del Capítulo 1, tenemos que difiere con la ecuación linear de la difusión en el coeficiente $(1+(n+1)C^n(x,t))$

si procuramos la solución en la forma

$$C = C\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right) = C(z)$$

vemos que ese coeficiente se expresa en esa forma sin sufrir ninguna alteración.

Luego en el caso de la ecuación no linear, esa forma también la reduce a una ecuación diferencial ordinaria.

Establecimiento del Problema :

Como en el caso de la ecuación linear de difusión, procurando la solución en la forma particular

$$C = C\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$$

podemos resolver el siguiente problema de contorno :

vamos a mantener ciertas condiciones físicas y químicas tales que nuestra concentración en la frontera $x = 0$ está dada por la relación

$$C(0,t) = C_o = \text{Constante}$$

en términos de $z = \frac{x}{\sqrt{t}}$ esa condición se escribe

$$C(z)\Big|_{z=0} = C_o$$

o también

$$C(0) = C_o$$

en vista que estamos trabajando con una ecuación adimensional necesitamos trabajar también con condiciones adimensionales, para lo cual sabemos que

$$C(0) = \overline{C}(0)\ C_o$$

de donde obtenemos nuestra condición adimensionalizada

$$\overline{C}(0) = 1 \qquad (1)$$

Supongamos que en un momento inicial la substancia A no está presente en la fase que contiene a B. Esto quiere decir que

$$C(\ x,0\ ) = 0$$

en términos de Z esa condición inicial se re-escribe

$$C(\ \infty\ ) = 0$$

Adimensionalizando esta otra condición

$$\overline{C}(\infty\ ) = 0 \qquad (2)$$

En la ecuación (9) del Capítulo 1 tenemos que

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{z}{2t}\ \frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{z}{2t}\ C'$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{t}\ \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{t}\ C''$$

reemplazando estos valores llegamos a

$$\frac{z}{2}\ (1+(n+1)C^n)\ C' = C'' \qquad (3)$$

Si ahora hacemos la transformación

$$z = ax$$

$$C(z) = \varphi(x)$$

tendremos que

$$\frac{d}{dz} = \frac{1}{a} \frac{d}{dx}$$

$$\frac{d^2}{dz^2} = \frac{1}{a^2} \frac{d^2}{dx^2}$$

substituyendo estos valores en (3)

$$\frac{1}{a^2} \varphi'' + \frac{1}{2} x \varphi' (1+(n+1)\varphi^n) = 0$$

Haciendo $a^2 = 2$ llegamos a la ecuación

$$\varphi'' + x \varphi' (1+(n+1)\varphi^n) = 0 \qquad (4)$$

la cual es una ecuación diferencial de segundo orden.

Escribiendo de nuevo las condiciones (1) y (2)

$$\varphi(0) = 1 \qquad (5)$$

$$\varphi(\infty) = 0 \qquad (6)$$

Así tenemos que resolver la ecuación (4) con las condicio - nes de contorno (5) y (6).

Analíticamente no nos fué posible obtener la solución general de esta ecuación motivo por el cual procederemos a procurar su solución numérica.-

Los métodos numéricos con que contamos para resolver proble mas de contorno son eficaces únicamente para las ecuaciones lineares. Por eso, para resolver nuestro problema de contor no aplicaremos los métodos existentes para la integración numérica de problemas de valores iniciales.-

Solución Númérica

En general, los métodos de integración numérica emplean un proceso "paso por paso" para determinar las series de valores correspondientes a la cantidad de valores que se tenga de la variable independiente ; siendo que la exactitud de una solución obtenida de esta manera depende no solo del método empleado sino que también del intervalo "h" de integración.

Entre los métodos existentes para resolver problemas de valores iniciales, el de Runge - Kutta es probablemente el más utilizado en computadores porque siendo un método de integración de cuarto orden cuya precisión es bastante buena (tiene un error de aproximación del orden de h^5) requiere únicamente de operaciones aritméticas elementales lo cual lógicamente simplifica grandemente su programación;presenta el inconveniente de necesitar una cantidad considerable de operaciones, siendo esta la causa por la que es bastante demorado en la obtención de una solución determinada.

Sabemos que una ecuación de orden "n" en la forma normal puede ser reducida a un sistema de "n" ecuaciones de primer orden. Por lo tanto la ecuación (4) se reduce al siguiente sistema

$$\xi' = X_2 \qquad (7)$$

$$X_2' + XX_2 \, (1+(n+1)X_1^n) = 0 \qquad (8)$$

siendo $X_1 = f$

y cuyas condiciones (5) y (6) son escritas como

$$X_1(0) = 1 \tag{9}$$

$$X_1(\infty) = 0 \tag{10}$$

Tenemos las ecuaciones (7) y (8) para las cuales procuramos la solución que satisfaga

$$X_1 \geqslant 0 \qquad X > 0$$

A fin de establecer la forma de su solución, haremos las consideraciones siguientes :

a) Si $X_2 > 0$ de la ecuación (7) tenemos que $X_1' > 0$, tendiendo X_1 a aumentar; de la ecuación (8) vemos que $X_2' < 0$. Por lo tanto, para este caso la forma de nuestra curva integral será convexa. (Ver figura 3.1).

b) Si $X_2 < 0$ en (7) tenemos que $X_1' < 0$ y que X_1 tiende a disminuír ; en (8) vemos que $X_2' > 0$. La forma de la curva integral será cóncava. (Ver figura 3.2).

c) Si $X_2 = 0$ en (7) vemos que $X_1' = 0$ y que X_1 permanece constante; de (8) encontramos que $X_2' = 0$, siendo en forma de línea recta que se nos presenta este caso. (Ver figura 3.3).

Es imposible obtener una curva integral que tenga un trecho cóncavo en que X_1 aumente así como también un trecho convexo en que X_1 disminuya.

Consideremos ahora las curvas integrales posibles que satis fagan las condiciones (9) y (10) y que sean continuamente derivables (conservación del flujo de masa)

1.- $X_2(0) > 0$. Entonces la curva $X_1(X)$ en un intervalo $(0,\bar{X})$ es convexa. Para $X_1 \to 0, X \to \infty$ es necesario que X_1 dis minuya, esto quiere decir que a partir de $\bar{X}$ debe venir un trecho recto o cóncavo.-

En ambos casos la curva integral tendrá por lo menos un punto de discontinuidad de la derivada. Por lo tanto - esa solución es imposible.

2.- $X_2\ (0) = 0$. Por la misma razón anteriormente expuesta, la solución no es posible.

3.- $X_2\ (0) < 0$. En un intervalo $(0,\bar{X})$ la curva $X_1(X)$ es forzosamente cóncava. A partir de $\bar{X}$ dos posibilidades del comportamiento de la curva $X_1(X)$ existen :

ó X_1 crece o permanece constante

ó X_1 continúa disminuyendo

En la primera tendríamos de nuevo los casos 1 y 2 en los - cuales se comprobó es imposible la solución, teniéndose la única excepción cuando $X_1(X) = 0$. Entonces a partir de $\bar{X}$ la solución será $X_1 = 0$. (Ver figura 3.4)

En la segunda tendremos que a partir de $\bar{X}$ la solución tiende asintóticamente a cero. (Ver figura 3.5)

Por lo tanto podemos concluír diciendo que nuestra solución tendrá una forma monótona decreciente.

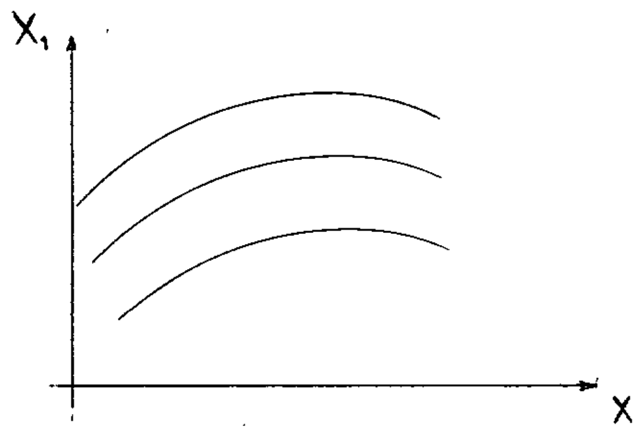

figura 3.1 - Curva integral correspondiente a $X_2 > 0$

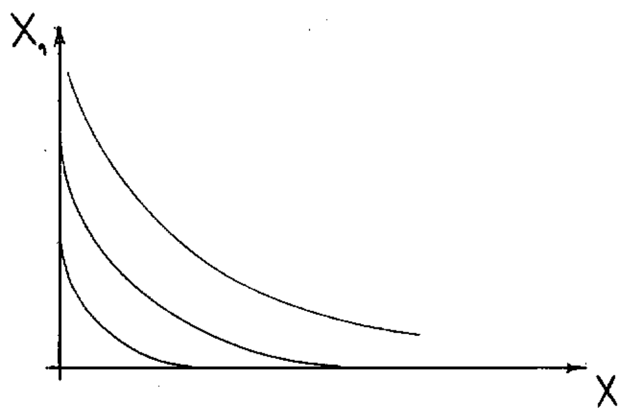

figura 3.2 - Curva integral correspondiente a $X_2 < 0$

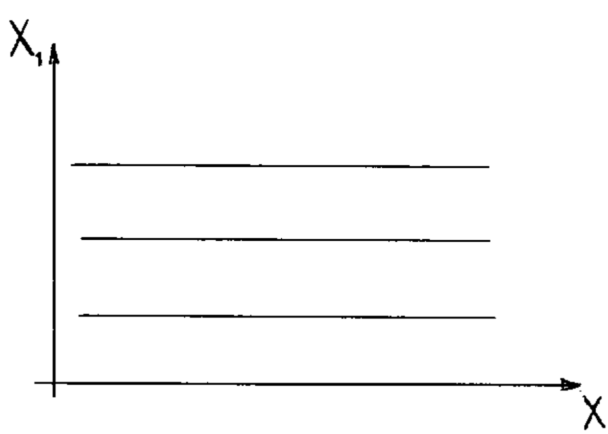

figura 3.3. - Recta correspondiente a $X_2 = 0$

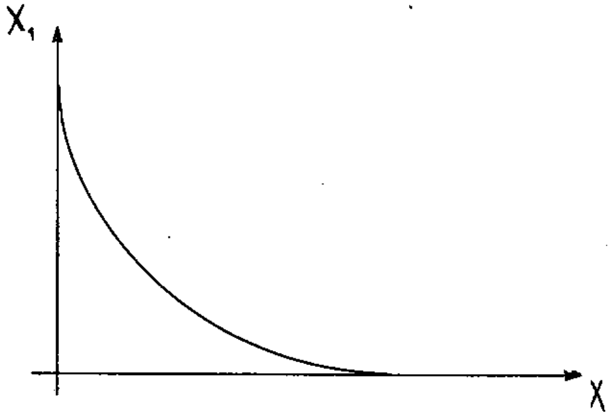

figura 3.4 - La solución llega a ser cero

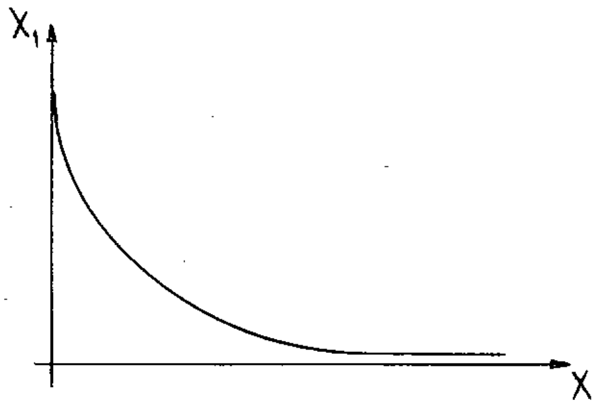

figura 3.5 - La solución tiende asintóticamente a cero.

Para resolver numéricamente el problema de contorno (7),(8), (9) y (10) usamos el método de Runge - Kutta lo cual fué factible porque para cumplir con las condiciones de continuidad tanto en el flujo como en la solución, cuando X tiende al infinito, X_1 y X_2 deben tender a cero.

Por lo tanto vamos a procurar el valor inicial de X_2 para el que cuando $X \longrightarrow \infty$, se tenga que $X_1 \rightarrow 0$ y $X_2 \rightarrow 0$.

Basándonos en estos requisitos se elaboró el programa que presentamos en el Apéndice I. Se tomó $X_1 = 10^{-3}$ y $X_2 = 10^{-21}$. como valores aproximados al cero de computación.

El proceso que sigue ese programa es el siguiente:

1.- Para un determinado valor de "n" se le suministra un valor inicial de X_2 tomado al azar.

2.- Con un intervalo de integración en X h = 0,01 nos proporciona 50 puntos que definen a la curva X_1 - X correspondiente.

3.- Si la curva no cumple con los requisitos de tender a cero y que su derivada tienda también a cero a medida que X va creciendo, el valor dado de X_2 se modifica conforme el criterio siguiente :

   a.- el valor de X_2 será disminuído cuando $X_1 < 0,001$ para $X \longrightarrow \infty$

   b.- el valor de X_2 será aumentado cuando $X_1 > 0,001$ para $X \longrightarrow \infty$

4.- Calcula los 50 puntos correspondientes al nuevo valor de X_2 y si la curva X_1-X obtenida no cumple con los requisitos establecidos, repite los pasos 3 y 4 tantas veces cuantas sea necesario hasta que llega a obtener el valor inicial de X_2 que nos define a la curva-solución de nuestro problema.

Con ese programa se obtuvieron las soluciones de los problemas correspondientes a los siguientes valores de "n" :

4; 2; 1; 0; -0,5; -0,8; - 1

Para el caso en que $n = -1$ tenemos que se trata del problema de la difusión linear cuya solución sabemos que tiende asintóticamente a cero cuando $X \rightarrow \infty$

Si analizamos las soluciones que se presentan gráficamente en la fig. 3.6 encontramos que

a) todas nuestras soluciones tienden asintóticamente a cero conforme X se va haciendo cada vez mayor.

b) denominando por X^* el valor de X en que $X_1 \sim 10^{-3}$ se tienen los siguientes valores obtenidos por la solución numérica

n	4	2	1	0	-0,5	-0,8	-1
X^*	4.12	4.05	3.90	2,41	1,38	4,18	4,21

Recordándonos que

$$X = \frac{z}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{x}{\sqrt{t}}$$

podemos escribir que para cuando $X_1 \sim 10^{-3}$

$$X = X^* \sqrt{2t}$$

la velocidad con que se desplaza la frontera que separa la región en que $C > 10^{-3}$ de la región en que $C < 10^{-3}$ se expresa de la manera siguiente :

$$\frac{dx}{dt} = X^{*}\,\frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{t}}$$

tenemos entonces que los valores de X^* obtenidos en la tabla anterior nos proporcionan la relación existente entre - las velocidades de propagación correspondientes a los diferentes valores de "n"

por lo tanto

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=-1} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=-0,8} \geq \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=4} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=2} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=1} > \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=0}$$

$$> \left(\frac{dx}{dt}\right)_{n=-0,5}$$

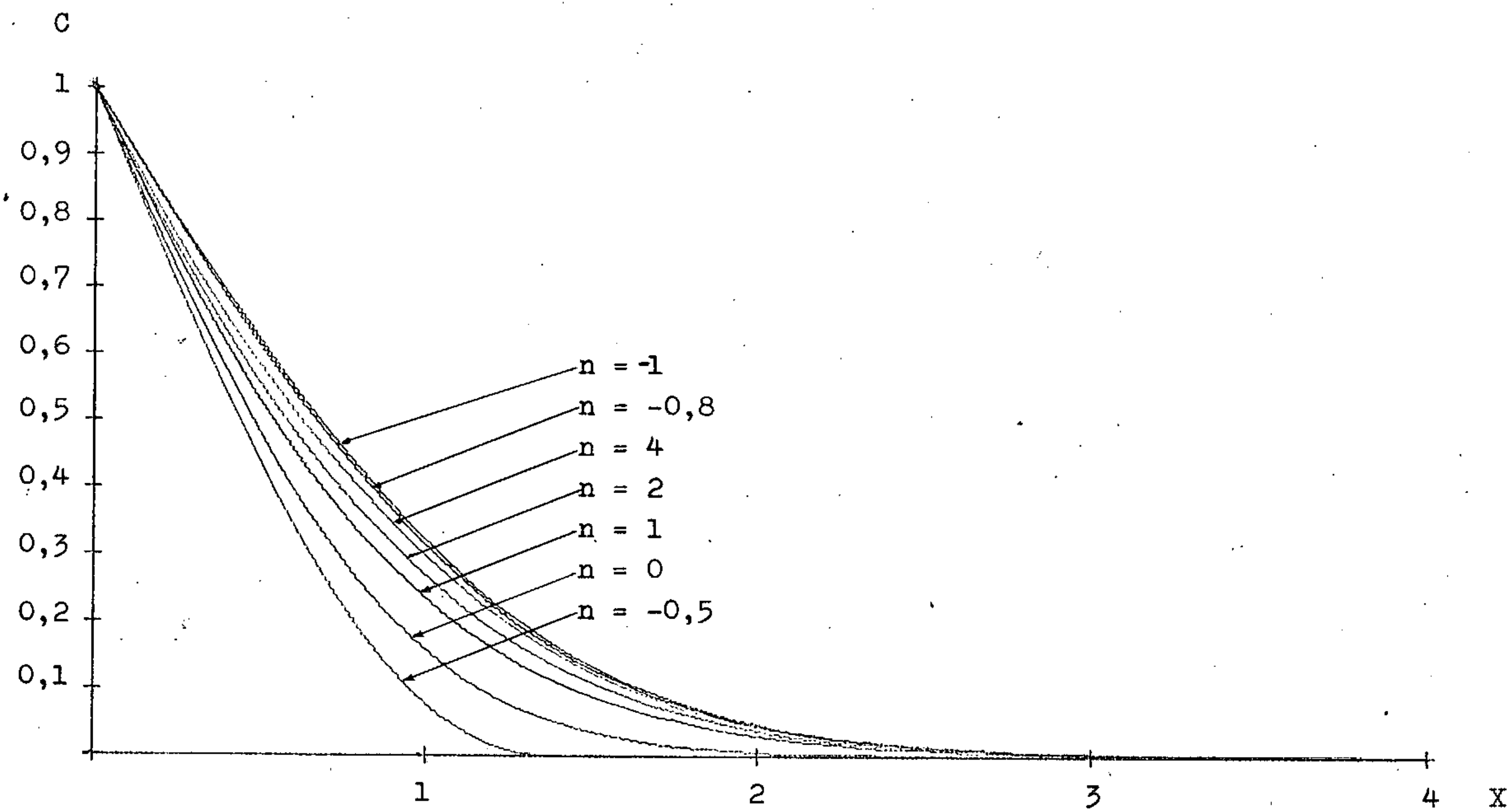

figura 3.6 - Soluciones de los casos analizados

CONCLUSIONES

Como muestra la solución del tipo de "Onda Progresiva", la presencia del sumidor altera el proceso de difusión de manera tanto cualitativa como cuantitativamente.

El proceso de difusión con sumidor tiene velocidad de propagación finita, lo cual no sucede cuando se trata con el proceso de difusión simple que posee una velocidad de propagación infinita.

Si examinamos la variación de la concentración con el tiempo veremos que la tendencia de las curvas características en diferentes secciones x es de mutua divergencia.

Al analizar la solución del tipo $C = C\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$ podemos ver que cuando se trata con valores positivos de "n" la absorción del sumidor disminuye conforme "n" va aumentando, lo cual constituye una contradicción física.

En vista de la contradicción física ates mencionada podemos concluír afirmando que para valores $n > 0$ la solución del tipo $C = C\left(\frac{x}{\sqrt{t}}\right)$ es inválida.

BIBLIOGRAFIA

1.- CRANK, J - The Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, Amen House, London E.C.4, 1964.

2.- JOST, W - Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press Inc. N.Y., 1965.

3.- PACITTI, Tercio - Fortran Monitor Principios, Ao Livro Técnico S.A., 1970.

4.- KUO, Shan S. - Numerical Methods and Computers, Addison - Wesley Publishing Company, 1966.

5.- TIKHONOV, A.N., SAMARSKII A.A., - Equations of Mathematical Physics, The Macmillan Company - N.Y., 1963.

APENDICE

PROGRAMA PARA OBTENER LA SOLUCION NUMERICA

```
// JOB    00FF 10FF                                A 63                    31435

LOG DRIVE   CART SPEC   CART AVAIL  PHY DRIVE
  0000        00FF        00FF        0000
  0001        10FF        10FF        0001
                          2029        0002

V2 M05   ACTUAL 32K  CONFIG 32K

// DUP

*DELETE                   FR1
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0003

*DELETE                   FR2
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0004

*DELETE                   FR3
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0003

*DELETE                   FR4
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0003

*DELETE                   FR5
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0003

*DELETE                   FR6
CART ID 00FF   DB ADDR  3470   DB CNT   0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR1(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
      FR1=X2
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR1
 COMMON       0  VARIABLES       2  PROGRAM      20

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE      WS  UA  FR1
CART ID 00FF   DB ADDR  357A   DB CNT   0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR2(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
      FR2=-X*X2*(1.+5.*X1**4)
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
```

```
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR2
 COMMON        0  VARIABLES       4  PROGRAM      42

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE        WS  UA  FR2
CART ID 00FF   DB ADDR  357D   DB CNT   0004

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR3(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
      FR3=0.
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR3
 COMMON        0  VARIABLES       2  PROGRAM      20

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE        WS  UA  FR3
CART ID 00FF   DB ADDR  3581   DB CNT   0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR4(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
      FR4=0.
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR4
 COMMON        0  VARIABLES       2  PROGRAM      20

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE        WS  UA  FR4
CART ID 00FF   DB ADDR  3584   DB CNT   0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR5(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
```

```
      FR5=0.
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR5
 COMMON       0  VARIABLES       2  PROGRAM      20

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE        WS   UA   FR5
CART ID 00FF    DB ADDR   3587    DB CNT    0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
      FUNCTION FR6(X,X1,X2,X3,X4,X5,X6)
      FR6=0.
      RETURN
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS

CORE REQUIREMENTS FOR FR6
 COMMON       0  VARIABLES       2  PROGRAM      20

 END OF COMPILATION

// DUP

*STORE        WS   UA   FR6
CART ID 00FF    DB ADDR   358A    DB CNT    0003

// FOR
*LIST SOURCE PROGRAM
*ONE WORD INTEGERS
*IOCS(2501READER,1403PRINTER)
C
C
C
C
C     INTEGRACION DE UN SISTEMA DE ECUACIONES ORDINARIAS DE ORDEN UNO
C                         MARIO RENE ROSADA GRANADOS
C
C
C
C
      EXTERNAL FR1,FR2,FR3,FR4,FR5,FR6
      DIMENSION YI(6),YVAL(6,100),XVAL(100)
      AN=-0.93
      DN=0.01
      B=0.01
      H=0.01
      K=8
```

```
      N=50
      XI=0.
      YI(1)=1.
   30 YI(2)=AN
      YI(3)=0.
      YI(4)=0.
      YI(5)=0.
      YI(6)=0.
      CALL RK3(FR1,FR2,FR3,FR4,FR5,FR6,H,XI,YI,K,N,YVAL)
      XVAL(1)=XI+K*H
      DO 20 I=2,N
      XVAL(I)=XVAL(I-1)+K*H
   20 CONTINUE
      C=YVAL(1,50)
      IF(C)2,3,4
    2 AN=AN+DN/10.
      B=DN/100.
      GO TO 30
    3 GO TO 80
    4 IF(C-0.001)5,5,7
    5 GO TO 80
    7 AN=AN-B
      DN=B
      GO TO 30
   80 WRITE(5,100)AN
      WRITE(5,101)XI,YI(1),YI(2)
      WRITE(5,101)(XVAL(J),(YVAL(I,J),I=1,2),J=1,N)
  100 FORMAT('1',/////5X,'AN=',E12.4)
  101 FORMAT(///9X,3E20.6)
      CALL EXIT
      END

FEATURES SUPPORTED
 ONE WORD INTEGERS
 IOCS

CORE REQUIREMENTS FOR
 COMMON       0  VARIABLES    1434  PROGRAM     310

 END OF COMPILATION

// XEQ
```

AN= -0.9461E 00

X	X_1	X_2
0.000000E 00	0.100000E 01	-0.946199E 00
0.200000E 00	0.816199E 00	-0.873629E 00
0.400000E 00	0.653184E 00	-0.756236E 00
0.600000E 00	0.513105E 00	-0.646419E 00
0.799999E 00	0.394007E 00	-0.545653E 00
0.999999E 00	0.294510E 00	-0.450032E 00
0.119999E 01	0.213660E 00	-0.359494E 00
0.139999E 01	0.150190E 00	-0.276789E 00
0.159999E 01	0.102215E 00	-0.204970E 00
0.179999E 01	0.673494E-01	-0.145878E 00
0.199999E 01	0.429961E-01	-0.997590E-01
0.219999E 01	0.266501E-01	-0.655461E-01
0.239999E 01	0.161073E-01	-0.413782E-01
0.259999E 01	0.957321E-02	-0.250971E-01
0.279999E 01	0.568184E-02	-0.146253E-01
0.299999E 01	0.345492E-02	-0.818874E-02
0.319999E 01	0.223033E-02	-0.440511E-02
0.339999E 01	0.158324E-02	-0.227679E-02
0.359999E 01	0.125468E-02	-0.113063E-02
0.379999E 01	0.109436E-02	-0.539444E-03
0.399999E 01	0.101920E-02	-0.247286E-03
0.419999E 01	0.985340E-03	-0.108913E-03
0.439999E 01	0.970680E-03	-0.460888E-04
0.459999E 01	0.964580E-03	-0.187386E-04
0.479999E 01	0.962142E-03	-0.731997E-05
0.499999E 01	0.961204E-03	-0.274732E-05
0.519999E 01	0.960857E-03	-0.990698E-06
0.539999E 01	0.960734E-03	-0.343242E-06
0.559999E 01	0.960691E-03	-0.114259E-06
0.579999E 01	0.960676E-03	-0.365434E-07
0.599999E 01	0.960670E-03	-0.112294E-07
0.619999E 01	0.960668E-03	-0.331540E-08
0.639999E 01	0.960666E-03	-0.940466E-09
0.659999E 01	0.960664E-03	-0.256318E-09
0.679999E 01	0.960661E-03	-0.671192E-10
0.699999E 01	0.960660E-03	-0.168866E-10
0.719999E 01	0.960660E-03	-0.408195E-11
0.739999E 01	0.960660E-03	-0.948032E-12
0.759999E 01	0.960660E-03	-0.211547E-12
0.779999E 01	0.960660E-03	-0.453546E-13
0.799999E 01	0.960660E-03	-0.934253E-14
0.819999E 01	0.960660E-03	-0.184900E-14
0.839999E 01	0.960660E-03	-0.351595E-15
0.859999E 01	0.960660E-03	-0.642362E-16
0.879998E 01	0.960660E-03	-0.112757E-16
0.899998E 01	0.960660E-03	-0.190171E-17
0.919998E 01	0.960660E-03	-0.308159E-18
0.939998E 01	0.960660E-03	-0.479773E-19
0.959998E 01	0.960660E-03	-0.717676E-20
0.979998E 01	0.960660E-03	-0.103145E-20
0.999998E 01	0.960660E-03	-0.142431E-21

SIMBOLOGIA

a	Velocidad de onda progresiva
C	Concentración de la substancia que se difunde
C_o	Concentración inicial
D	Coeficiente de Difusión
F_i	Densidad de flujo de materia por unidad de área de sección medida en la dirección i
n	Parámetro adimensional
R_o	Coeficiente de absorción para cuando $n = 0$
R_nC^n	Coeficiente de absorción
S	Concentración del producto de la reacción química
t	Tiempo
V_o	Volumen específico inicial
x	Espacio coordenado medido normal a la sección
U	Variable de integración
α	Exponente adimensional